

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Научно-исследовательского института катализа (Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France) F.J. Cadete Santos Aires, J.C. Bertolini за помощь в работе, полезные дискуссии и обсуждение результатов исследований.

Экспериментальная работа выполнена в Научно-исследовательском институте катализа (Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France) и Томском государственном архитектурно-строительном университете

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis // Russian Chemical Reviews. – 2001. – V. 70. – № 2. – P. 147–159.
2. Dressler W., Riedel R. Progress in Silicon-Based Non-Oxide Structural Ceramics // Int. J. of Refractory Metals & Hard Material. – 1997. – V. 15. – P. 13–47.
3. Méthivier C., Massardier J., Bertolini J.C. Pd/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts: preparation, characterization and catalytic activity for the methane oxidation // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 182. – P. 337–344.
4. Méthivier Ch., Béguin B., Brun M., Massardier J., Bertolini J.C. Pd/SiC Catalysts/Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation // J. Catal. – 1998. – V. 173. – P. 374–378.
5. Nölte J. ICP Emission Spectrometry – A practical guide. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. – 52 p.
6. Moulder J.F., Strickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. – USA: Jill Chastain, 1992. – 181 p.
7. Bertolini J.C., Miegge P., Hermann P., Rousset J.L., Tardy B. On the reactivity of 2D Pd surface alloys obtained by surface segregation or deposition technique // Surface Science. – 1995. – V. 331–333. – P. 651–658.

УДК 541.128;66.097

## КАТАЛИЗАТОРЫ СЖИГАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

С.И. Галанов\*, \*\*, А.Ю. Водянкин\*\*\*, В.Н. Попов\*, И.Н. Мутас\*, Л.Н. Курина\*

\*Томский государственный университет

E-mail: galanov@xf.tsu.ru

\*\*Институт химии нефти СО РАН. г. Томск

\*\*\*Томский политехнический университет

В реакции глубокого окисления легких углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> исследованы оксидные нанесенные катализаторы на основе оксидов кобальта и олова. Определены активные и термостабильные системы, обнаружен эффект термоактивации катализаторов, рассмотрена специфика окисления бутана при эквимольном содержании кислорода в реакционной смеси.

Развитие новых способов полного окисления углеводородов (реверс-процесс, позволяющий аккумулировать тепло окисления; высокотемпературное каталитическое сжигание углеводородного топлива) предъявляют высокие требования к катализаторам [1–3]. Катализатор должен: а) индуцировать загорание топливовоздушной смеси при возможно низкой температуре; б) иметь активность, достаточную для проведения реакции полного окисления при максимально низкой начальной температуре и максимальных значениях скорости газозвушного потока; в) сохранять активность при повышенных температурах в течение длительного времени использования; г) устойчиво работать в стехиометрических углеводородно-воздушных смесях (не содержащих избытка кислорода).

В качестве активных компонентов катализаторов используется платина, палладий и наиболее активные оксиды и оксидные соединения переходных металлов, причем смешанные оксиды, шпинельной или перовскитной структуры более предпочтительны, чем индивидуальные вещества. В качестве носителей катализаторов применяются пористые гранулы и волокнистые материалы на основе оксида алюминия, алюмосиликатов и кремнезема. Т.к. немало важный вопрос для тепловых конвекторов – это га-

зодинамическое сопротивление каталитического слоя, то большой практический интерес вызывают катализаторы, приготовленные на основе блочных керамических сотовых или металлических (высокопористых ячеистых материалов или сеток) носителях. Металлические носители наряду с малым газодинамическим сопротивлением обладают высокой теплопроводностью, что позволяет эффективно отводить избыток тепла из зоны реакции без перегрева катализатора. Еще одним из достоинств металлических носителей является простота обработки и формирования геометрических размеров каталитического блока [3]. Для получения эффективных катализаторов сжигания (глубокого окисления) природного газа необходимо решить ряд задач:

- изучить влияние состава оксидных систем на их каталитическую активность, определить состав оптимального катализатора;
- отработать метод нанесения оксидных покрытий на металлические ячеистые носители.

## Экспериментальная часть

В работе изучены катализаторы на основе диоксида олова с эквимольным соотношением MeO<sub>x</sub>:SnO<sub>2</sub>, где Me – Zn, Cu, Co, Mn, Ce. Также в ка-

честве объектов исследования выбраны кобальтсодержащие оксидные композиции со структурой шпинели ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  или  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$ ), обладающие высокой активностью среди оксидных систем. В качестве метода нанесения использовалась многослойная высокотемпературная пропитка металлического носителя сетки (материал – сталь 12Х18Н10Т) растворами солей металлов.

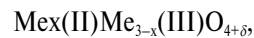
Каталитические свойства образцов исследованы на проточной и проточно-циркуляционной каталитических установках с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 150...850 °С. Анализ продуктов – хроматографический: «Цвет-100» с детектором ионизации пламени, «ЛХМ-80» детектор – катарометр. Объемная скорость подачи реакционной смеси ( $W$ ) варьировалась в интервале 2000...20000 ч<sup>-1</sup>, концентрация углеводорода (метана, этана, пропана и бутана) 1,0...2,0 об. %, содержание кислорода – стехиометрическое, коэффициент избытка кислорода  $\alpha=1,1$  (остальное азот). Термическая устойчивость образцов определена сравнением активности систем, выдержанных в токе реакционной смеси в течение 100 мин при 600...800 °С. Исследование фазового состава каталитических систем проводили рентгеноструктурным методом на дифрактометре «ДРОН-3М» с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -источника излучения.

#### Экспериментальные результаты и обсуждение

Вариация количества наносимого активного компонента от 3 до 20 мас. % на сетки показала, что нанесение 7...12 мас. % на носитель можно считать оптимальным. Каталитические сетки с нанесенным активным компонентом менее 7 мас. % не обеспечивают полноту сжигания и необходимую активность при высоких линейных скоростях газозоудной смеси. При нанесении активного компонента свыше 12 % каталитические сетки при высокой активности становятся неустойчивыми к термоциклированию и наблюдается осыпание активного компонента.

Как видно из рис. 1, максимальная конверсия метана и этана наблюдается на цинккобальтовых и медькобальтовых шпинелях. Увеличение молекулярной массы окисляемых углеводородов значительно влияет на их конверсию и температуру стоцентного превращения. Так, максимальная конверсия метана (70 %) наблюдается при температуре 500 °С. На активных  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  шпинелях 100 % конверсия наблюдается в интервале температур 300...350 °С для этана и 250...300 °С – для пропана (рис. 1). Как показали проведенные исследования, активность простых шпинелей для сжигания этана или пропан-бутановых смесей удовлетворительна; в случае метана она низка, что не удовлетворяет требованиям по пунктам а, б (см. введение). Авторами [4, 5] было предположено, что каталитическая активность кобальтсодержащих шпинелей определяется соотношением II- и III-валентных ионов в структуре. При небольшом избыт-

ке  $\text{Me}_2\text{O}_3$  возможно образование твердых растворов (“нестехиометрических шпинелей”), содержащих избыточный кислород, что может значительно повышать активность катализатора:



где:  $\delta$  – сверхстехиометрическое количество кислорода (0,1...0,3).

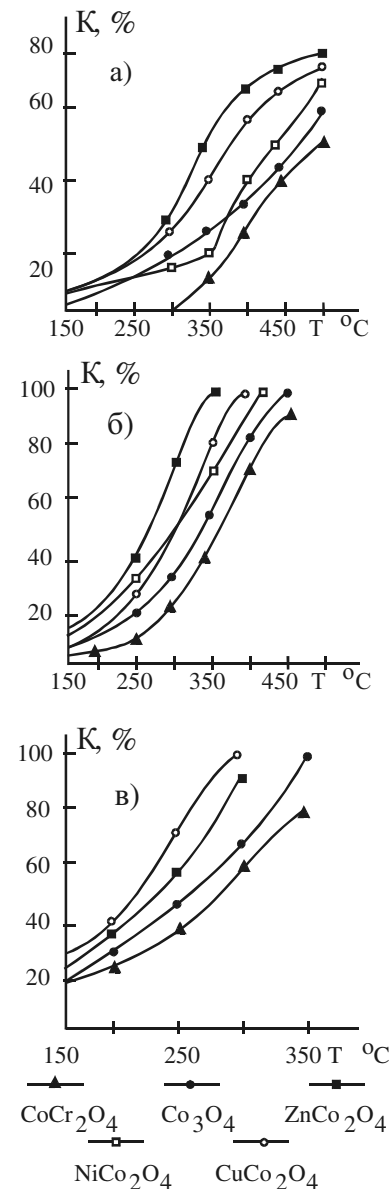


Рис. 1. Каталитическая активность кобальтсодержащих шпинелей в реакциях окисления: а) метана; б) этана; в) пропана.  $K$ , % конверсия углеводорода,  $W = 2000 \text{ ч}^{-1}$

Проведенные исследования по варьированию состава шпинелей при математическом планировании эксперимента [6] позволили определить оптимальный состав катализатора – это трехкомпонентная нестехиометрическая шпинель состава  $\text{Zn}_6\text{Co}_{20}\text{Co}_7$ . В сопоставимых условиях конверсия метана составляет 100 % при температуре 450 °С. Эксплуатация каталитических блоков с активным компонентом шпинельной структуры при температурах свыше 500 °С приводит к

необратимой дезактивации катализаторов за счет спекания и разрушения структуры. Введение в структуру наносимой активной композиции, помимо шпинели, оксида железа позволяет повысить термическую стойкость катализаторов с сохранением активности. Оптимальное содержание железа составляет 16 ат. % по отношению к кобальту, и дезактивация этой системы происходит при температуре свыше 600 °C [7] (табл. 1). Использована сетка на основе стали 12Х18Н10Т с нанесенной на нее 10 мас. % активной оксидной композицией. Объемная скорость подачи реакционной смеси  $W=5000 \text{ ч}^{-1}$ . Состав реакционной смеси:  $C_{\text{метана}}=1,0 \text{ об. \%}$ ,  $C_{\text{кислорода}}=2,2 \text{ об. \%}$  (остальное азот).

Нанесение на сетку многокомпонентных композиций на основе диоксида олова и «нестехиометрической» шпинели, с соотношением  $\text{Sn}:\text{Co} = 20, 40 \text{ ат. \%}$ , позволяет увеличить температуру дезактивации катализатора до 700 °C (табл. 1). Для этих систем наблюдается увеличение каталитической активности в высокотемпературной области 550 °C (табл. 1). Рентгенофазовый анализ образцов шпинелей, легированных оксидами железа и олова показал, что при приготовлении катализаторов параметр решетки шпинели остается постоянным и равным 8,11 Å: обнаруживаются только соединения шпинель-гематит или шпинель-касситерит. Таким образом, введенные в каталитическую систему атомы железа и олова не взаимодействуют со шпинелью, а образуют новую фазу, стабилизирующую структуру  $\text{Zn}_6\text{Cu}_{20}\text{Co}_{74}$ . Исследования показали, что катализаторы на основе кобальтитов шпинельной структуры обладают высокой активностью в полном окислении углеводородов, но для высокотемпературных процессов каталитического сжигания, которые происходят при температурах разогрева каталитического слоя свыше 700 °C, этого недостаточно.

**Таблица 1.** Влияние оксидных добавок к нестехиометрической шпинели и предельных температурных режимов на конверсию метана, %

Добавка	Количество, ат. %	Температура обработки, °C	Температура реактора, °C						
			300	350	400	450	500	550	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16	550	13,2	27,3	53,7	74,2	81,2	84,6	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16	600	5,8	6,4	18,3	37,3	60,2	74,0	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16	700	1,8	2,2	3,6	6,0	11,2	22,0	
$\text{SnO}_2$	20	600	2,8	7,0	12,7	39,3	66,2	88,5	
$\text{SnO}_2$	20	700	1,6	2,7	5,3	17,7	36,6	62,9	
$\text{SnO}_2$	20	800	0,8	1,5	2,2	6,5	12,2	20,0	
$\text{SnO}_2$	40	600	3,5	5,5	15,6	40,2	70,9	90,7	
$\text{SnO}_2$	40	700	1,7	2,9	6,0	20,6	44,0	71,8	
$\text{SnO}_2$	40	800	1,6	2,3	2,6	13,7	17,8	29,8	

Из работ [8, 9] известно, что оловосодержащие системы, промотированные металлами основной природы, являются термически устойчивыми катализаторами реакции окислительной димеризации метана при ~800...850 °C. Мы предположили, что введением в структуру  $\text{SnO}_2$  ионов металлов с переменной валентностью можно получить активные каталитические системы глубокого окисления углеводородов, которые сохраняют высокую ак-

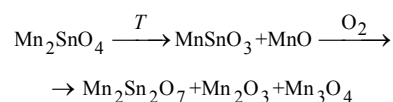
тивность при повышенных температурах. Помимо высокой активности, основным критерием было сохранение каталитических свойств систем при высокой температуре (600...800 °C) и работе в смесях с низким содержанием кислорода.

Предварительная обработка оловосодержащих катализаторов углеводород-кислородной смесью ( $C_{\text{бутана}}=1,0 \text{ об. \%}$ ,  $C_{\text{кислорода}}=6,6 \text{ об. \%}$ ) при 600...800 °C приводит к изменениям в активности: снижению скорости окисления бутана (табл. 2) для Co-, Zn- и Cu-содержащих систем. Термообработка Ce-, Mn-содержащих катализаторов в реакционной среде незначительно меняет их удельную поверхность, при этом наблюдается рост активности в окислении углеводородов (табл. 2) – эффект термоактивации каталитического контакта. Аналогичный эффект наблюдался в процессах полного окисления [10, 11] на оксидах марганца, нанесенных на оксид алюминия или циркония, за счет термодиспергирования образующихся оксидов.

**Таблица 2.** Влияние температурной обработки на удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ , и скорость окисления бутана  $V_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-8}$  моль  $\text{CO}_2/\text{г}\cdot\text{с}$ . Температура реакции 250 °C для Zn-SnO<sub>x</sub>, Co-SnO<sub>x</sub>, Mn-SnO<sub>x</sub> и 300 °C – для Cu-SnO<sub>x</sub>, Ce-SnO<sub>x</sub>.  $W=20\,000 \text{ ч}^{-1}$

Катализаторы	Свежеприготовленный		После прокаливании при температуре, °C			
	$S_{\text{уд}}$	$V_{\text{CO}_2}$	600		800	
Zn-SnO <sub>x</sub>	23,0	4,6	30,0	3,3	30,0	0,05
Cu-SnO <sub>x</sub>	18,6	116,8	15,8	42,2	7,7	6,5
Co-SnO <sub>x</sub>	25,1	587,3	16,9	65,5	8,3	60,1
Mn-SnO <sub>x</sub>	6,8	41,3	8,0	76,8	8,0	85,1
Ce-SnO <sub>x</sub>	24,0	21,2	24,0	355,0	16,0	283,5

В реакции окислительной димеризации метана [9] также наблюдалось повышение активности Sr-SnO<sub>x</sub>-содержащих систем за счет разложения ортостанната стронция с образованием метастанната и оксида стронция. Образующиеся при формировании катализаторов на основе олово-марганцевой системы ортостаннат марганца разлагается при повышенных температурах в реакционной среде с образованием мелкодисперсных оксидов марганца, распределенных на поверхности, что может привести к повышению каталитической активности систем [8]:



Аналогичные процессы могут происходить в Co- и Cu-содержащих системах, но выделяющиеся оксиды меди и кобальта спекаются при температурах свыше 500 °C, что ведет к уменьшению удельной поверхности катализаторов и снижению каталитической активности [4].

Наряду с максимальной конверсией углеводородов, достигаемой при низкой температуре, одним из факторов эффективности катализаторов сжигания является выделение при реакции минимального количества продуктов неполного окисления.

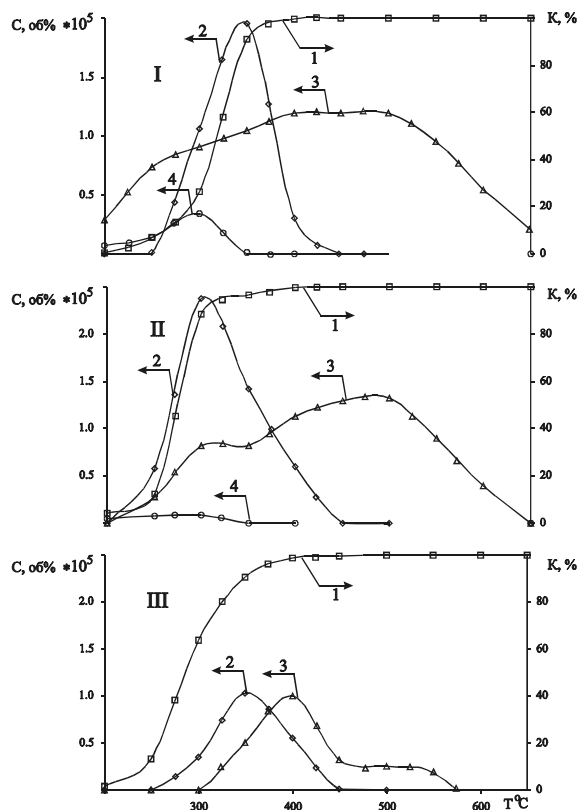


Рис. 2. Влияние температуры на конверсию бутана (1,  $\square$ ) и концентрацию продуктов неполного окисления  $C$  (об. %), (2,  $\diamond$  – этилен; 3,  $\triangle$  – метан; 4,  $\circ$  – этан). Катализатор –  $Mn-SnO_2$ : I) прокаленный на воздухе при 600 °C; II) после обработки в смеси бутан-кислород  $t=100$  мин при  $T=600$  °C; III) то же при  $T=800$  °C. Объемная скорость подачи смеси  $20000\text{ ч}^{-1}$ ,  $C_{C_4H_{10}}=1,0$  об. %

Глубокое окисление углеводородов, как правило, осуществляется через деструкцию окисленной молекулы с образованием соединений с меньшей молекулярной массой и последующим их доокислением до  $CO_2$  и  $H_2O$  [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумакова Н.А., Кленов О.П., Степанов Д.А. и др. Утилизация тепла реакции в процессе окисления метана из вентиляционных газов угольных шахт // Катализ в промышленности. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 45–50.
2. Prasad R., Kennedy L., Ruckenstein E. Catalytic combustion // Catal. Rev. – Sci. Eng. – 1984. – V. 26. – № 1. – P. 1–58.
3. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Катализаторы и процессы каталитического горения // Химическая промышленность. – 1996. – № 3. – С. 197–203.
4. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 186 с.
5. Иванова А.С., Дзиско В.А., Мороз Э.М. Физико-химические и каталитические свойства кобальтсодержащих систем // Кинетика и катализ. – 1986. – Т. 27. – Вып. 2. – С. 428–433.
6. Водянкин А.Ю., Попов В.Н., Курина Л.Н. Влияние оксидов двухвалентных металлов на каталитическую активность  $Co_3O_4$  при окислении  $CO$  // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 73. – № 3. – С. 572–574.
7. Галанов С.И., Водянкин А.Ю., Попов В.Н., Курина Л.Н. Оксидные катализаторы шпинельной структуры полного окисле-

Как видно из рис. 2, температурная обработка  $Mn$ -содержащей системы влияет на каталитические свойства и полноту окисления бутана. На образце, не обработанном реакционной смесью, при увеличении температуры реакции и росте степени превращения бутана, происходит накопление в продуктах реакции  $C_2$ -углеводородов (этана и этилена) и метана. Лишь при достижении 100 %-ой конверсии бутана концентрация  $C_2$ -углеводородов снижается до нуля. Дальнейшее доокисление образующегося метана происходит только при температуре выше 650 °C. Обработка катализатора реакционной смесью при 600 °C увеличивает селективность глубокого окисления бутана – содержание этана в смеси становится минимальным, метан «дожигается» при более низкой температуре, однако содержание этилена в продуктах реакции в интервале температур 300...400 °C достаточно велико. Увеличение температуры обработки до 800 °C (рис. 2) увеличивает окислительные свойства системы: содержание продуктов деструкции снижается, полное окисление наблюдается при 550 °C. Таким образом, высокотемпературная обработка  $Mn$ -содержащих систем наряду с повышением активности (табл. 2) увеличивает селективность полного окисления углеводородов.

Для большинства каталитических процессов сжигания углеводородного топлива максимальный температурный режим – 700...800 °C [2, 3], в связи с чем  $Mn$ - и  $Se$ -содержащие системы перспективны для многофункциональных каталитических устройств, увеличивающих свою активность при эксплуатации. Кобальтсодержащие шпинели, легированные оксидом олова или железа, также активны в глубоком окислении углеводородов, но ввиду невысокой термической стойкости могут быть использованы в устройствах дожигания (очистки воздуха от углеводородов).

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 05-03-90000.

- ния углеводородов и  $CO$  // Закономерности глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах: Сб. трудов семинара памяти В.В. Поповского. – Новосибирск: Изд-во Института катализа, 2000. – С. 190–193.
8. Галанов С.И., Курина Л.Н. Стабилизация хлорид-ионом фазового состава оловосодержащих катализаторов окислительной димеризации метана // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 948–951.
9. Yang W.-M., Yan Q.-J., Fu X.-C. Oxidative coupling of methane over  $Sr-Ti$ ,  $Sr-Sn$  perovskites and corresponding layered perovskites // React. Kinet. Catal. Lett. – 1995. – V. 54. – № 1. – P. 21–27.
10. Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., и др. Синтез и исследования модифицированных  $Mn-Al-O$  катализаторов для высокотемпературного окисления // Закономерности глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах: Сб. трудов семинара памяти В.В. Поповского. – Новосибирск: Изд-во Института катализа, 2000. – С. 276–281.
11. Цырульников П.Г., Шитова Н.Б., Кудря Е.Н., Савельева Г.Г. Новый подход к подбору и приготовлению катализаторов // Закономерности глубокого окисления органических веществ на твердых катализаторах: Сб. трудов семинара памяти В.В. Поповского. – Новосибирск: Изд-во Института катализа, 2000. – С. 282–288.